

시설재배에서의 박과 과채류 중 살포농약의 잔류특성

이희동* · 임양빈 · 권혜영¹, 김진배¹ · 경기성² · 박승순 · 오병렬 · 임건재 · 김장역³

농업과학기술원 농약평가과, ¹농업과학기술원 유해물질과, ²충북대학교 농화학과, ³경북대학교 농화학과

요약 : 박과채소류 중 살포농약의 과실 중 잔류소실 양상을 규명하여 잔류성 평가 시 작물계통 및 재배양식별로 group화 함으로서 잔류성적을 상호적용 할 수 있는 가능성을 평가하였다. 작물의 종류별로 농약살포 직후에 과실에 부착되는 양은 차이가 있으나, 농약살포 후 경과일수별 잔류농약의 분해·소실양상은 유사함을 알 수 있었다. 박과채소류 중 작물생육특성이 유사한 품종(계통)간에는 농약의 작물잔류시험성적을 상호적용 하여 잔류허용기준 설정에 활용 할 수 있을 것으로 사료되었다. (2005년 11월 15일 접수, 2005년 12월 20일 수리)

Key words : 농약잔류특성, 박과채소류, 소실양상, 시설재배.

서 론

살포농약의 작물체 중 잔류성에 영향을 미치는 요인으로는 농약의 물리화학적 특성, 작물의 형태, 재배양식, 작물의 성장율, 살포 제형, 살포방법 및 기상조건 등을 들 수 있다. 작물의 형태라 하면 작물체 표면의 굴곡, 움모의 양과 형태, 중량에 대한 표면적비, 표면을 구성하는 wax 층의 조성 등을 들 수 있으며, 살포농약의 잔류특성에 영향을 크게 미친다. 각각의 작물종류별로 농약의 잔류성 시험을 수행하여 잔류허용기준(maximum residue limit, MRL)을 설정하는 것이 원칙이나, 이러한 잔류성 시험은 많은 시간과 막대한 비용이 소요되기 때문에 EU, EPA, FAO 등에서는 작물별로 농약의 잔류특성을 고려하여 농약의 잔류성 평가를 위한 작물의 그룹화(crop grouping)을 시도해 오고 있다(FAO, 2002). 배와 사과, 브로콜리와 콜리플라워 같이 GAP(good agricultural practice)가 비슷한 유사작물의 경우 한 작물에 대한 충분한 잔류성 자료가 확보되면 동일군의 작물에도 잔류성 자료를 인용하여 그 작물의 잔류허용량을 설정할 수 있도록 하고 있다. 우리나라에서는 농약살포 후 잔류량이 가장 많은 작물에서 생산된 잔류시험성적은 다른 유사작물로 확대하여 이용할 수 있도록 하고 있다. 예를 들면, 우리나라에서는 고추에 등록된 농약 중 착색 단고추에 약해가 없는 것으로 확인된 농약은 고추 성적으로 대체하고 있다. 이러한 유사작물군간의 잔류량은 작물체의 형태, 재배방법, 생장습

성 등 다양한 요인에 의해 결정되므로 살포농약이 부착되는 작물체 표면의 특성과 면적, 증체율 등이 비슷한 작물들로 group화 하고 있다. 그러나 농작물의 재배품종은 갈수록 다양해지고 있는 추세이나 농약의 잔류특성을 모두 구명한다는 것은 현실적으로 어려움이 많기 때문에 선진국 및 국제기구에서는 유사작물별 잔류특성을 조사·분석하여 잔류특성이 비슷한 작물은 동일한 작물군으로 분류하여 시험성적을 상호적용하려고 시도하고 있다. 국내에서는 유사작물 간 농약의 잔류특성을 비교·평가한 자료는 거의 없는 실정이므로 유사작물별 농약잔류특성을 구명하고 농약잔류에 미치는 주요 인자를 찾아내어 안전농산물 생산을 위한 기초자료를 생산하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

시험작물

시험에 사용된 박과작물은 수박과 복수박, 참외와 네트멜론 및 애호박과 주키니호박 이었다. 각 작물의 품종은 농가에서 많이 재배되고 있는 것으로서 수박은 금천, 복수박은 복수박, 참외는 슈퍼금싸라기, 네트멜론은 얼스웰리트, 애호박은 농우진한, 주키니호박은 최고봉 이었다(그림 1).

시험농약

시험에 사용된 농약은 화학적 특성이 서로 다른 2 종류의 농약을 선정하였다. 수박, 복수박, 참외 및 멜론은 비침투성 인 tebufenpyrad 10% EC와 침투성 인

*연락처

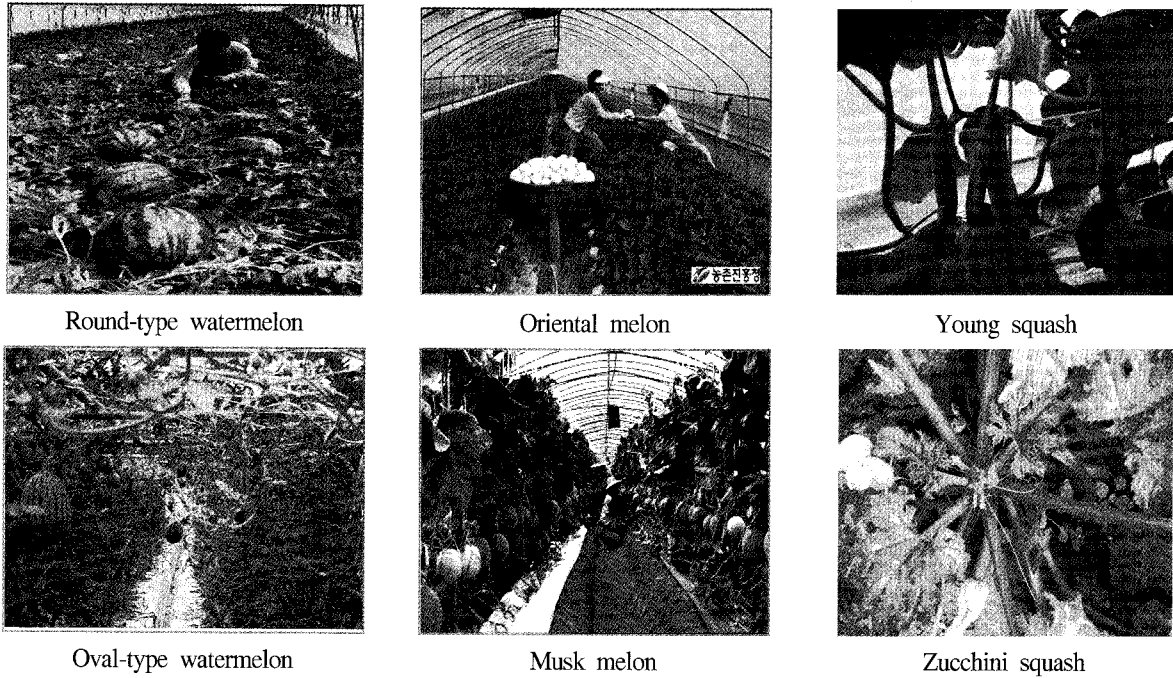


Fig. 1. Shapes of cucurbitaceous fruit vegetables tested

myclobutanil 6% WP를 사용하였다. 애호박과 쭈키니호박은 비침투성 인 bifenthrin 2% WP와 침투성인 bitertanol 25% WP 등을 사용하였다. 사용한 농약은 모두 시판되고 있는 약제를 판매상에서 구입하여 사용하였고, 표준품은 농약제조기업으로부터 분양받아 사용하였으며 순도는 95% 이상 이었다.

약제살포, 시료채취 및 증체량 조사

수박은 6월 10일에, 복수박은 6월 27일에 전북 고창의 수박시험장 포장에서, 참외와 멜론은 8월 26일에 경북 구미의 농가포장에서 myclobutanil 6% WP는 1,500배로, tebufenpyrad 10% EC는 2,000배로 희석하여 혼용 살포하였다. 애호박과 쭈키니호박은 10월 10일에 경기도 평택의 농가포장에서 bitertanol 25% WP는 2,000배로, bifenthrin 2% WP는 1,000배로 희석하여 혼용한 후 모터가 달린 배부식 분무기로 1회씩 살포 하였다. 수박과 복수박은 약제살포 후 2시간, 3, 5, 7, 10일에, 참외와 멜론은 약제 살포 후 2시간, 3, 5, 7, 10, 14일에, 애호박과 쭈키니호박은 약제살포 후 2시간, 1, 2, 3, 4, 5일에 시료를 채취하였다. 수확한 과실은 겉표면의 이물질을 제거한 후 수박, 복수박, 참외 및 멜론은 4등분하여 1/4조각을, 애호박과 쭈키니호박은 세절한 후 food processor에 넣고 균질화 하였다. 또한, 수박과 복수박은 5개, 참외와 멜론은 10개씩 채취하여 경과일수별로 증체량을 조사하고 난 후 잔류농약을 정량하는데 사용하였다.

잔류농약분석 및 회수율 시험

농약잔류량 분석은 시험연구사업보고서(농업과학기술원, 1998) 및 일본의 농약 잔류분석법(최신농약의 잔류분석법, 1995)을 참고로 일부 변형하여 실시 하였다. 시험약제의 표준품을 용해도에 따라 acetone에 용해하여 stock solution을 조제하고, 이들 용액을 희석하여 회수율 시험 및 분석에 사용하였다. Bifenthrin은 GLC/ECD로, tebufenpyrad, myclobutanil, bitertanol은 GLC/NPD로 정량분석 하였다. 균질화 된 시료 20 g을 500 mL 툴 비이커에 취하고 acetone 100 mL를 넣고 homogenizer로 12,000 rpm에서 2분간 균질화한 후 Büchner funnel에 No. 2 여지를 깔고 그 위에 hyflosupercel을 넣은 다음 추출물을 감압여과 하였다. 여과액을 1,000 mL 분액여두에 옮기고 증류수 450 mL와 포화식염수 50 mL를 넣고 dichloromethane 50 mL를 가한 다음 250 rpm 진탕기에서 5분간 진탕하여 분배한 후 무수 sodium sulfate층을 통과시켜 용매층을 수기에 받았으며 이 조작을 2회 반복하여 수기에 합하였다. 35℃ 수욕상에서 감압농축 하여 여액의 용매를 유거하고 n-hexane 5 mL로 건조물을 용해하여 정제용 시료로 사용하였다. 정제는 130℃에서 4시간 이상 활성화된 florisil(60~100 mesh) 5 g을 TEPP stop cock가 달린 직경 12 mm, 길이 400 mm 정제용 유리 컬럼에 충전 한 후 그 위에 무수 sodium sulfate를 약 2 cm 높이로 충전하고 n-hexane 50 mL로 유리컬럼을 세정하였다. 여기에 용해액 2 mL를 가하고 hexane/

Table 1. GLC parameters for pesticide residue analysis

Instrument	GC HP 6890N with NPD/ECD
Column	HP-1, Capillary 30m × 0.32mm (film thickness 0.25µm)
Gas flow	Carrier : N2 2.0 ml/min Make up N2 60 ml/min 5°C/min
Oven Temp.	100°C (1 min) → 270°C (10 min)
Injection port temp.	260°C
Detector temp.	300°C
Injection mode	splitless
Injection volume	1 µl

Table 2. Recoveries, limits of quantification and limits of detection of adopted analytical method

Pesticides	Limit of quantification (ng)	Limit of detection (ppm)	Mean recovery (%)
Tebufenpyrad	0.12	0.03	95.0
Myclobutanil	0.04	0.01	98.3
Bitertanol	0.20	0.05	78.2
Bifenthrin	0.04	0.01	92.8

dichloromethane (8/2, v/v) 50 mL를 흘려버리고, bifenthrin은 hexane/ dichloromethane/ acetonitrile (49.65/50/0.35, v/v/v), tebufenpyrad는 hexane/ dichloromethane/ acetonitrile (45/50/5.0, v/v/v), bitertanol 및 myclobutanil은 dichloromethane/ acetonitrile (50/50,v/v) 혼합용액 50 mL를 가하여 용출시켜 각 용출액을 받아 이를 다시 감압농축 후 acetone 2 mL에 녹여 각 성분별 분석은 앞에서 기술한 대로 GC/ECD와 GC/NPD로 정량하였고 분석조건은 표 1과 같다.

회수율 시험은 수박, 복수박, 참외, 멜론 및 애호박, 추키니호박의 무처리 시료 20 g에 bifenthrin과 myclobutanil은 0.1 mg/kg과 0.2 mg/kg, tebufenpyrad는 0.3과 0.6 mg/kg, bitertanol은 0.5와 1.0 mg/kg이 되도록 표준물질의 stock solution을 첨가한 후 30분 이상 실온에서 방치한 후 상기 약제별 분석법과 동일한 과정으로 실시하여 회수율을 구하여 잔류분석법의 적합성을 검증하였다. 시료 중 잔류농도는 크로마토그램상에 나타난 peak의 높이를 측정하고 검량선으로부터 시료 중 잔류농도를 산출하였다.

결과 및 고찰

회수율 및 검출한계

잔류분석법의 적합성을 검증하기위하여 실시한 회수율과 검출한계를 조사한 결과는 표 2와 같다.

농약의 종류와 처리농도 및 품종간에 다소 차이는 있었지만 평균 78.2~98.3%의 양호한 결과를 보여 분

석방법으로의 신뢰한계 범위에 있었으며, 검출한계는 0.01~0.05 mg/kg으로 bitertanol이 0.05 mg/kg으로 다소 높았으나 유사작물간 농약의 잔류양상을 비교, 평가하는데 있어서 문제점은 없었다. 그 이외의 농약은 0.03 mg/kg 이하의 검출한계를 보여 낮은 농도까지 정량이 가능하였다.

유사작물별 수확물의 증체량 및 농약잔류량

수박과 복수박 분석용으로 채취한 시료의 평균 과중은 수박이 5,224g, 복수박이 1,118g 이었고, 표 3에서 보는바와 같이 경시적으로 과중이 일정한 비율로 증가 하거나 감소하지 않고 불규칙한 양상을 보였다. 이는 현실적으로 많은 양의 시료를 채취할 수 없었고, 크기는 비슷하나 실제 과일의 무게는 차이가 나는데서 발생한 것으로 보인다. 수확 10일전에는 과중에 변화는 없어 무게증가에 의한 잔류농약의 회석효과를 없을 것으로 생각되었다.

그림 2는 수박과 복수박의 약제살포 후 경과일수별 농약잔류량을 나타낸 것으로 약제살포 직후의 농약부착량은 수박이 복수박보다 1.4~1.8배 더 많이 부착하였다.

이와 같은 결과는 그림 1에서와 같이 복수박은 지주를 세워 공중에 매달린 채 재배되고 모양이 럭비공 같이 타원형을 이루고 있는 반면에 일반수박은 포복재배를 하여 수박이 지면과 접촉하고 있어 복수박보다 농약 살포액이 더 많이 묻을 수 있는 조건을 갖추고 있기 때문인 것으로 추측된다.

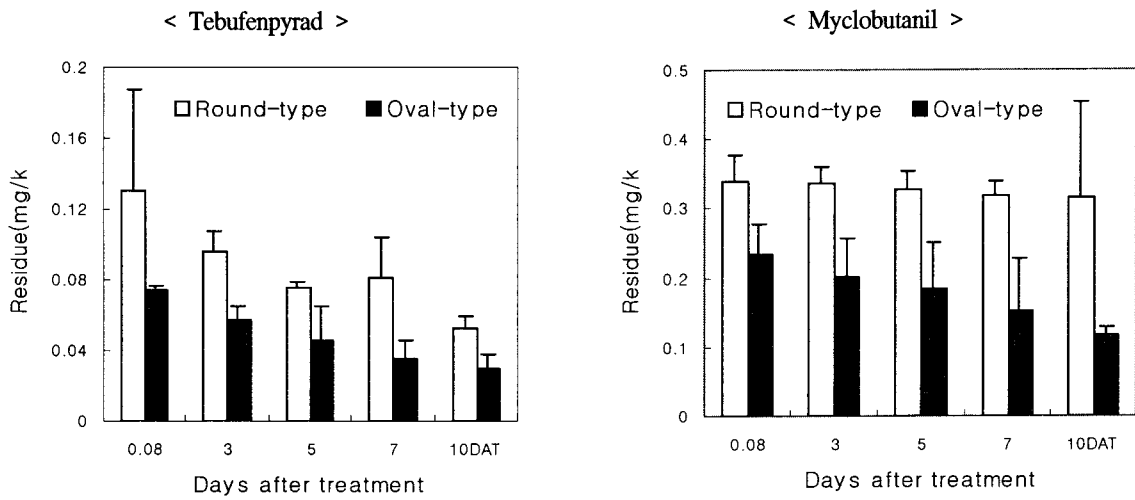


Fig. 2. Dissipation pattern of tebufenpyrad and myclobutanil residues in/on different of watermelon

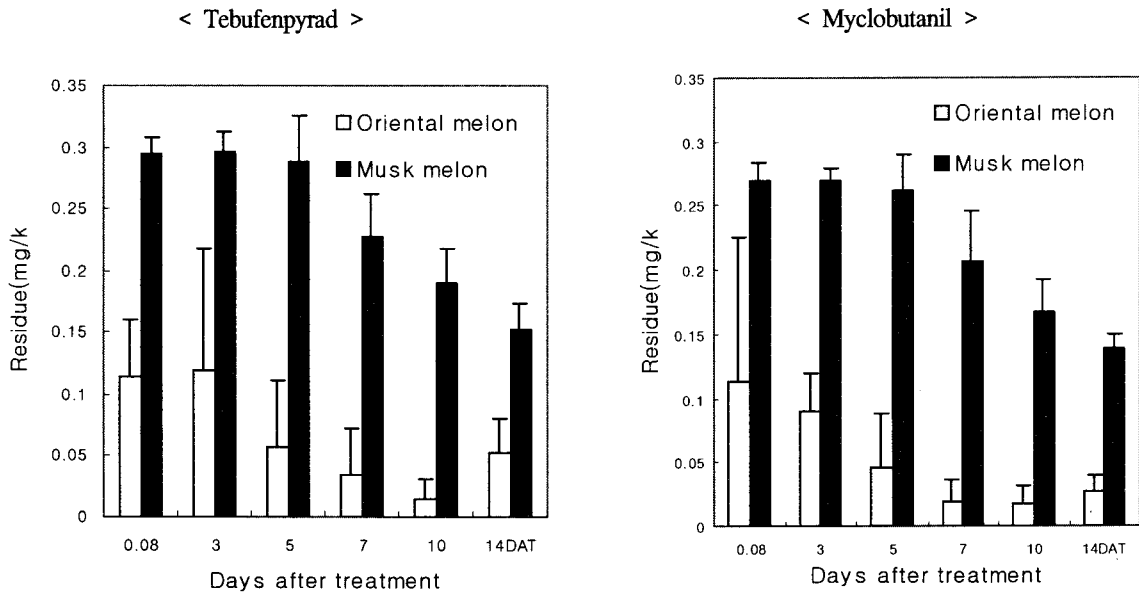


Fig. 3 Changes in terbufenpyrad and mycobutanil residues in/on oriental melon and muskmelon

참외와 멜론 약제살포 후 분석시료의 평균 과중은 참외가 445g, 멜론이 1,972g 이었고, 참외도 수박과 같이 경시적으로 과중이 일정한 비율로 증가하거나 감소하지 않고 불규칙한 양상을 보였다. 이와 같은 결과는 수확 14일전부터 수확 시 까지는 과중변화가 없지만, 멜론은 수확 시 때 까지 과중이 증가하는 경향을 나타냈다.

그림 3은 참외와 멜론의 약제살포 후 경과일수별 농약잔류량을 나타낸 것으로 약제살포 직후의 농약부착량은 멜론이 참외보다 2.4~2.6배 더 많이 부착하였다.

멜론은 표면이 그물망(net)을 형성하고 있어 그물망이 스폰지와 같은 역할을 함으로서 농약 살포액이 그물망에 스며들기 때문에 참외보다 평균 2.5배 더 많

이 부착된 것으로 사료된다. 따라서 농약 잔류량은 표면을 구성하고 있는 매체에 큰 영향을 받을 수 있었다.

애호박과 추키니 호박 연속수확 작물인 애호박과 추키니 호박은 시험기간 중 약제살포 후 경시적으로 과중이 증가하고 있었다. 약제살포일을 기준으로 할 때 약제살포 5일 후에는 애호박이 2.6배, 추키니 호박이 2.5배로 증체되었고, 두 작물간의 증체율은 비슷한 경향이였다.

살포 직후 비침투성인 bifenthrin의 부착량은 애호박에서 0.035 mg/kg, 추키니호박에서 0.057 mg/kg이 검출되어 추키니호박이 애호박보다 1.6배 더 많았다(그림 4).

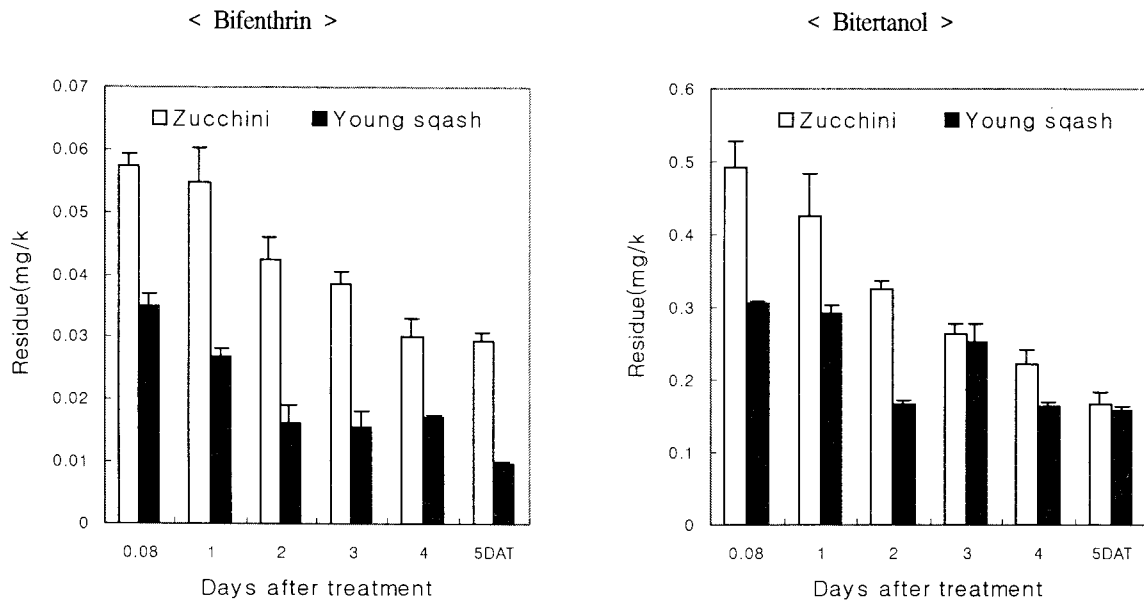


Fig. 4. Dissipation changes in bifenthrin and bitertanol residues in/on squash

Table 3. Biomass increases of fruit vegetables in different varieties after pesticide spraying

Crop	Variety	Mean biomass of fruit vegetables after given days of spraying (g/each)							
		0.08	1	2	3	5	7	10	14
Watermelon	Round-type	5,150	-	-	5,610	5,030	4,930	5,400	-
	Oval-type	0,940	-	-	1,010	1,440	1,080	1,120	-
Melon	Oriental	413	-	-	500	407	424	479	449
	Musk	1,684	-	-	1,648	2,033	1,910	2,168	2,390
Squash	Young squash	135	150	193	231	354	-	-	-
	Zucchini	124	141	168	198	309	-	-	-

Table 4. Comparison on pesticide residue in/on different varieties of squash theoretically calculated and analyzed

Squash	Days after spraying	Residue (mg/kg)			
		Bifenthrin		Bitertanol	
		Theoretical	Analysed	Theoretical	Analysed
Young squash	0.08	-	0.035	-	0.305
	5	0.014	0.010	0.117	0.159
Zucchini	0.08	-	0.057	-	0.492
	5	0.023	0.029	0.197	0.165

침투성인 bitertanol도 농약살포 직후의 부착량은 애호박이 0.305 mg/kg, 주키니호박이 0.492 mg/kg으로 주키니호박이 애호박보다 1.6배 더 많았다. 이와 같은 결과는 그림 1에서 보듯이 주키니호박은 호박열매가 수평으로 위치해 있고 애호박은 주키니호박과 반대인 수직으로 위치해 있기 때문에 주키니호박에 살포된 농약의 살포액이 애호박에 비해서 과실로부터 흘러내리는 양이 상대적으로 적었기 때문인 것으로 생각되었다. 애호박과 주키니호박은 성장속도가 빨라 매 2~5일 마다 수확이 이루어지고 있어 과피에 부착된 농약이 화학적 또는 생물적 영향으로 분해되는 양이

적고 과실부위의 왕성한 성장에 의하여 잔류농약의 희석효과가 더 높은 것으로 나타났다. 애호박 중 bifenthrin과 bitertanol의 살포직후 농약부착량은 각각 0.035 mg/kg과 0.305 mg/kg이었으나 살포 5일 후의 잔류분석 결과는 증체량에 의한 계산상의 잔류량과 거의 일치함을 알 수 있었고, bitertanol의 경우에도 유사하였다(표 4).

이상의 시험결과를 종합하면 농약살포 직후 부착량은 주로 수확물의 표면상태 및 과실이 작물에 매달려 있는 위치 등에 크게 영향을 받았고, 경과일수별 잔류농약의 감소효과는 농약살포 직후의 부착량과 수확

물의 증체율이 중요한 요소로 작용함을 알 수 있었다. 본 연구는 농약의 작물잔류성을 예측할 수 있는 기초자료로 활용할 수 있을 뿐만 아니라 작물을 그룹화 하여 작물 잔류성을 평가하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

인용문헌

EPA (2002) The Code of Federal Regulations. pp.321~331.

FAO (2002) Manual on the submission and evaluation of pesticide residue data. pp.58~85.

Ueji, M., K. Hiroko and N. Kouji (2002) Analytical Methods of Pesticide residues. Soft Science. Inc. Tokyo Japan

권혜영, 김진배, 이희동, 임양빈, 경기성, 박인희, 최정 (2004) 비표면적을 이용한 토마토의 과종별 농약 잔류량 예측. 한국농약과학회지 8(1):30~37.

김진배 (1997) 작물체 부착성 및 잔류성에 미치는 희석살포제 농약 제형의 영향. 전북대학교 석사학위논문.

김진배, 송병훈, 전재철, 임건재, 임양빈 (1997) 제형에 따른 농약의 작물체 부착성 및 잔류성. 한국농약과학회지 1(1):35~40.

김찬섭 (1998) 토양시료 중 잔류농약 다성분 분석법 개발. 농업과학기술원 시험연구보고서. pp.883~909.

농약사용지침서 (2005) 농약공업협회.

이영득, 이해근 (1985) 사과와 박피와 세척이 농약의 잔류경감에 미치는 효과시험 농약연구소 시험연구보고서 pp.435~438.

이희동, 경기성, 권혜영, 임양빈, 김진배, 박승순, 김장억 (2004) 과일의 형태적 특성에 따른 농약의 잔류성과 분포. 한국농약과학회지 8(2):107~111.

임양빈, 이종섭, 경기성, 김찬섭, 오경석, 진용덕, 이병무 (2002) 약제 관주처리에 의한 양액재배 토마토의 역병 방제 및 농약잔류 특성. 한국농약과학회지 6(4):287~292.

정영호, 김장억, 김정환, 이영득, 임치환, 허장현 (2000) 최신 농약학. pp.272~276, 시그마프레스

최신 농약의 잔류분석법 (1995) 일본 잔류농약분석법 연구반

Characteristics of Pesticide residue in/on cucurbitaceous fruit vegetables applied with foliar spraying under greenhouse

Hee Dong Lee* · Yang Bin Ihm · Hye Young Kwon¹ · Jin Bae Kim¹ · Kee Sung Kyung² · Seung Soon Park · Byung Youl Oh · Geon Jae Im and Jang Eok Kim³(Pesticide Safety Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, Korea, ¹Hazardous Substances Division, NIAST, RDA, Suwon 441-707, ²Department of Agricultural Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea and ³Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

Abstract : Comparison of pesticide residue dissipation in/on cucurbitaceous fruit vegetables applied by foliar spraying under greenhouse was carried out to give information on crop grouping for assessment of pesticide risk. Even though the initial deposit of sprayed pesticide on the target vegetables were somewhat different from the varieties, the dissipation patterns of the residues gave a similar tendency. In case sub-groupings of cucurbitaceous fruit vegetables are carefully arranged, the residue data among the vegetables are able to be taken for pre-harvest interval (PHI) settings or food safety assessment.

Key words : cucurbitaceous fruit vegetables, greenhouse, residue dissipation, pesticide residue characteristics

*Corresponding author(Tel : +82-31-290-0580, Fax : +82-31-290-0508, E-mail : yi901820@rda.go.kr)